

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180920

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B82B 3/00

C23C 14/48

H01J 9/02

(21)Application number : 11-368424

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 24.12.1999

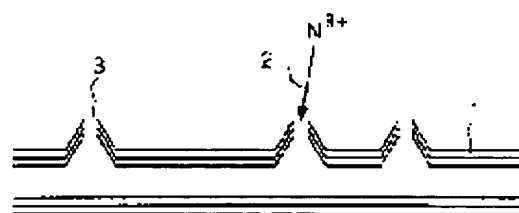
(72)Inventor : OKAMOTO AKIHIKO
ITO FUMINORI

(54) METHOD OF MACHINING NANO TUBE AND METHOD OF PRODUCING FIELD EMISSION-TYPE COLD CATHODE AND INDICATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of machining a nano tube which can be cut short without damaging the quality, improving a flattening effect on the surface when used as an emitter, a method of producing a field emission-type cold cathode which can produce an uniform and stable current of high emission due to the improvement on the field flattening effect and a method of producing an indicator.

SOLUTION: A method of machining a nano tube includes a process of radiating ion 2 on the nano tube and a process of oxidizing the nano tube.



(a)



(b)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180920

(P2001-180920A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/48		C 2 3 C 14/48	B
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-368424

(22) 出願日 平成11年12月24日(1999. 12. 24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 岡本 明彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 伊藤 文則

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男 (外3名)

Fターム(参考) 4G046 CA00 CB09 CC02 CC03 CC06

4K029 AA04 AA22 BD00 CA10 EA00

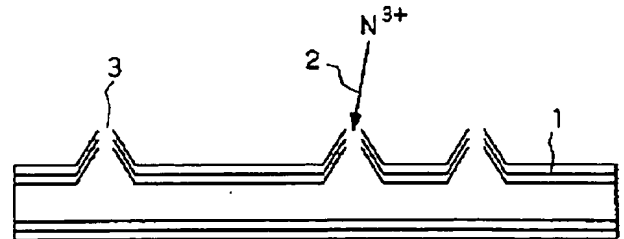
EA08

(54) 【発明の名称】 ナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法

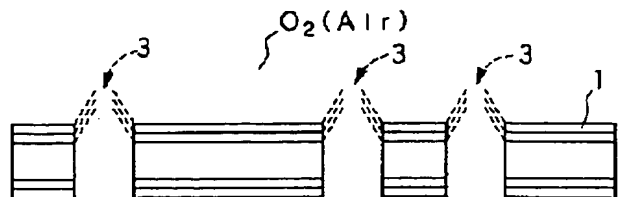
(57) 【要約】

【課題】 ナノチューブを劣化させることなく短く切断することが可能で、このナノチューブをエミッタとしたときに、エミッタ表面の平坦性が向上するナノチューブの加工方法、エミッタ表面の平坦性が向上し、その結果、均一で安定な高放出電流を発生させることが可能な電界放出型冷陰極の製造方法、ナノチューブの加工方法及び／または電界放出型冷陰極の製造方法を含む表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のナノチューブの加工方法は、ナノチューブ1にイオン2を照射する工程と、前記ナノチューブ1を酸化する工程とを含むことを特徴とする。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項2】 元素をイオン化した後、該イオンを電界により加速して照射することを特徴とする請求項1記載のナノチューブの加工方法。

【請求項3】 元素をプラズマ化し、このプラズマ化の過程で生成されたイオンを照射することを特徴とする請求項1記載のナノチューブの加工方法。

【請求項4】 ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射することを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項5】 ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射することを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項6】 ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項7】 ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを300℃～前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項8】 ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項9】 ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを300℃～前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項10】 ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項11】 ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程とを含むことを特徴とするナノチューブの加工方法。

【請求項12】 前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項記載のナノチューブの加工方法。

【請求項13】 ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極

と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程とを含むことを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項14】 ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程を含むことを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項15】 平面型の表示装置を製造する方法であって、請求項1ないし12のいずれか1項記載のナノチューブの加工方法、及び／または請求項13または14記載の電界放出型冷陰極の製造方法を含むことを特徴とする表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面パネルディスプレイ、CRT、電子顕微鏡、電子ビーム露光装置、各種電子ビーム装置等の電子源に用いられる電界放出型冷陰極を製造する際に用いて好適なナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、カーボンナノチューブが電界放出型冷陰極のエミッタ材料として注目され、その応用が期待されており、研究開発も盛んに行われている。カーボンナノチューブは、炭素原子が規則的に配列したグラフェンシート、すなわち平面状のグラファイト六角網を丸めて筒状としたものであり、チューブ径及びカイラル角度により電子構造が大きく変わるために、電気伝導度が金属～半導体間の値を有し、一次元電気伝導に近い性質を示すといわれている。このカーボンナノチューブは、外径がナノメートルオーダーで、長さが0.5μmから数mmの極めてアスペクト比の高い微小な物質である。そのため、先端部分には電界が集中し易く、高い放出電流密度が期待される。また、カーボンナノチューブは、化学的、物理的安定性が高いという特徴を有するため、動作の際に、真空中の残留ガスの吸着やイオン衝撃等の影響を受け難いことが予想される。

【0003】図7は、従来の電界放出型冷陰極の一例を

示す断面図であり、カーボンナノチューブを電界放出型冷陰極として用いた例である。なお、この電界放出型冷陰極は特開平9-221309号公報に開示されている。この電界放出型冷陰極は、炭素質の基板24上に、エミッタとなるカーボンナノチューブ26がイオンを照射することによって形成され、このカーボンナノチューブ26を取り囲むようにゲート電極28、28及び絶縁層27が形成され、このカーボンナノチューブ26に対向して電子線引き出し用のグリッド29が形成されている。このカーボンナノチューブ26は、外径が2~50 nm、長さが0.01~5 μmである。この電界放出型冷陰極では、500Vで10mAのエミッション電流が発生する。

【0004】この電界放出型冷陰極においては、カーボンナノチューブ26を取り囲むように絶縁層27およびゲート電極28が形成されているので、エミッタからの放出電子量をゲートとエミッタ間の電界によって制御することが可能である。ここで、ゲートとエミッタとの間の電界は、ゲートに加える電圧を絶縁層27の膜厚で割ったものにほぼ等しい。すなわち、絶縁層27が厚い場合は大きなゲート電圧を印加する必要があるが、絶縁層27が薄い場合は小さなゲート電圧で同一のエミッション電流を得ることができる。

【0005】また、エミッタから放出された電子は、ゲート電位によって放出方向に対して垂直方向の運動エネルギーを有するため、放出電子の軌道は広がることになる。ゲート電圧が低い場合には、比較的収束性のよい電子ビームを得ることが可能であるが、ゲート電圧が大きくなると電子の広がりが増大する。例えば、複数の画素を独立に制御する平面ディスプレイでは、放出電子の広がりは隣接する画素に電子が射突することを意味し、画像がぼけたり、コントラストが低下する等の不具合が生じる原因となる。したがって、絶縁層27の薄膜化は、低電圧駆動化、ドライブ回路の小型化および低コスト化、ビーム広がり抑制等を実現するために必須の要素である。

【0006】図8は、従来の平面ディスプレイの一例を示す図であり、(a)は斜視図、(b)は断面図である。この平面ディスプレイは特開平10-199398号公報に開示されている。この平面ディスプレイは、ガラス基板34上に、厚みが1 μmのグラフィタからなる短冊状のカソード35と、厚みが7 μm、幅が20 μmのシリコン酸化膜からなる絶縁層37が交互に配列され、このカソード35上にアーク放電法やレーザーアブレーション法等により、ライン状電子放出層となる厚みが数 μmのカーボンナノチューブ36が堆積され、短冊状のカーボンナノチューブ36上に、これと交差するように電子を引き出すためのグリッド電極38が設けられている。

【0007】このカーボンナノチューブ36は、直径が

10~40 nm、長さが0.5~数 μmである。この平面ディスプレイでは、グリッド電極38に正の電圧を、カソード35に負の電圧をそれぞれ印加することによって、放出電子39が図中に示す矢印方向に放出される。

【0008】図9は、従来の電界放出型冷陰極の他の一例である電子源アレイを示す断面図であり、この電子源アレイは特開平10-12124号公報により開示されている。この電子源アレイは、カーボンナノチューブ46をアルミニウム膜45の微細孔42中に成長させたものである。この電子源アレイを製造するには、まず、ガラス基板41上にアルミニウム膜45を堆積し、このアルミニウム膜45をエッチングして該アルミニウム膜45内に素子分離領域44を形成し、残ったアルミニウム膜45をエミッタ領域とする。次いで、このアルミニウム膜45に陽極酸化処理を行うことにより微細孔42を形成する。その後、この微細孔42内にカーボンナノチューブの成長核となるニッケル47を埋め込み、メタンガスと水素ガスを含む雰囲気中でナノチューブ46を成長させる。この時の反応温度は1000~1200℃である。

【0009】このような手法を用いることにより、ガラス基板41上に垂直方向に配向性を持たせたカーボンナノチューブ46を成長させることができる。そして、このアルミニウム膜45の上端部にグリッド電極48を取り付けることにより、電界放出型冷陰極を作製することができる。また、素子分離領域44を隔てた複数のエミッタ、すなわちカーボンナノチューブ46と対向する位置に蛍光体49を配置することにより、平面ディスプレイを作製することができる。

【0010】さらに、カーボンナノチューブの加工方法の一例として、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断して未結合手(ダングリングボンド)を作り出す工程を含む方法が提案されている(特開平7-172807号公報参照)。この方法では、金イオン(Au+)を例にとった場合に、ひとつのイオン照射によりクレター構造が形成される。例えば、カーボンナノチューブに、それを横断するように選択的に多数のイオンを照射すると、複数のクレター構造が連続して形成され、それらがつながってカーボンナノチューブが切断される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところで、図7に示した従来の電界放出型冷陰極では、絶縁層を薄膜化し、良好な電子放出特性を実現する際に、以下に述べる問題点があった。

(1) エミッタ表面の平坦化が困難である。

一般的なカーボンナノチューブの製造方法であるアーク放電法やレーザーアブレーション法によって得られるカーボンナノチューブは、外径はほぼ一定でnmの大きさであるが、その長さは0.5 μm~数mmの様々な長さ

を有する。また、カーボンナノチューブは、柔軟性に富んでいるため互いに絡み易いという特徴を有する。そのため、長いカーボンナノチューブが互いに絡み合うと、大きな糸屑のような形状になり、エミッタの平坦性を低下させる要因になる。

【0012】また、生成後の粗カーボンナノチューブにはグラファイトやアモルファスカーボン等が含まれ、特に単層カーボンナノチューブの場合には、それに加えて触媒金属が含まれている。カーボンナノチューブは、このような不純物にも絡み易く、大きな塊を形成し、エミッタ表面に局所的な突起が生じることとなる。これらの局所的な突起は、図10に示すように、基板54上のカーボンナノチューブ56の上部に形成された絶縁層57およびゲート電極58を湾曲させ、電位分布を不均一にさせる。また、局所的な突起がゲート開口部に生じると、その部分に電界が集中し易くなり電子放出特性の均一性を劣化させる。さらに、複数のエミッタを二次元的に配列した平面ディスプレイにおいては、このような局所的な突起が各エミッタ（画素）間の特性を不均一にさせ、画像のムラの要因となる。

【0013】（2）ゲート電極およびエミッタがカーボンナノチューブを介して導通する。

絶縁層の膜厚よりも大きな長さを有するカーボンナノチューブがエミッタ表面にある場合には、それがゲート電極58に接触し、ゲート電極58とエミッタであるカーボンナノチューブ56とが導通する場合がある。このようなカーボンナノチューブ56とゲート電極58のショートは、電子放出量の低下や素子破壊の要因になる。このゲート電極とエミッタとの電気的な短絡は、上述した問題点（1）と同様、電子放出特性の不均一性の要因になり、特に平面ディスプレイでは不安定なムラの多い画像になる。この電界放出型冷陰極では、カーボンナノチューブ26の長さが0.01～5 μm であるが、例えば、絶縁層27の膜厚dが5 μm 以下の場合、上述したように、ゲート電極28とエミッタとがカーボンナノチューブ26によって短絡したり、あるいはゲート開口内部でその長さLが大きなカーボンナノチューブの塊が局所的に発生する可能性がある。

【0014】また、図8に示した従来の平面ディスプレイにおいても、絶縁層37の膜厚（7 μm ）よりも長いカーボンナノチューブが多数含まれる場合には、同様な問題点が生じることになる。さらに、これらの2つの従来例においては、基板上に直接カーボンナノチューブを成長させるため、このカーボンナノチューブの長さを制御することは困難である。したがって、これらの従来のものでは、均一な電子放出特性を実現することが困難であり、絶縁層の薄膜化には限界がある。

【0015】また、図9に示した従来の電子源アレイでは、ガラス基板41の表面に垂直な方向に、カーボンナノチューブ46を制御性良く成長させることが可能であ

るが、カーボンナノチューブ46の成長温度がおおよそ1000℃であり、工程が複雑なため、ガラス基板41上に複数のエミッタを形成する平面ディスプレイ等の製造には不向きである。

【0016】また、従来のカーボンナノチューブの加工方法では、集束イオン源を用いているために、エミッタ全面でカーボンナノチューブを切断するには多大な時間を要するという問題点があった。また、通常のイオン注入では、カーボンナノチューブを切断するまで照射した場合、切断しない部分にもイオンのダメージが入ることとなり、カーボンナノチューブの大部分が環状の形状を維持することができなくなるという問題点もあった。

【0017】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、カーボンナノチューブ等のナノチューブを劣化させることなく短く切断することが可能で、このナノチューブをエミッタとしたときに、エミッタ表面の平坦性が向上するナノチューブの加工方法を提供することを目的とする。また、エミッタ表面の平坦性が向上し、その結果、均一で安定な高放出電流を発生させることが可能な電界放出型冷陰極の製造方法を提供することを目的とする。さらに、前記ナノチューブの加工方法及び／または電界放出型冷陰極の製造方法を含む表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は次の様なナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法を提供した。すなわち、請求項1記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【0019】このナノチューブの加工方法では、きわめて簡便な方法で、ナノチューブに未結合手を形成し酸化することにより、ナノチューブを劣化させることなく未結合手より容易に分断することが可能になる。これにより、ナノチューブの長さが短縮され、ナノチューブ同士の絡み合いが少なくなる。このナノチューブをエミッタとすれば、エミッタ表面の平坦性が向上する。

【0020】請求項2記載のナノチューブの加工方法は、請求項1記載のナノチューブの加工方法において、元素をイオン化した後、該イオンを電界により加速して照射することを特徴としている。

【0021】請求項3記載のナノチューブの加工方法は、請求項1記載のナノチューブの加工方法において、元素をプラズマ化し、このプラズマ化の過程で生成されたイオンを照射することを特徴としている。

【0022】請求項4記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射することを特徴としている。

【0023】請求項5記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射することを特徴としている。

【0024】請求項6記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【0025】請求項7記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを300℃～前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、水素イオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【0026】請求項8記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【0027】請求項9記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブをガラス基板上に載置し、このナノチューブを300℃～前記ガラス基板の歪点以下の温度に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程とを含むことを特徴としている。

【0028】請求項10記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに水素イオンを照射する工程とを含むことを特徴としている。

【0029】請求項11記載のナノチューブの加工方法は、ナノチューブにイオンを照射する工程と、前記ナノチューブを300～800℃に加熱し、この加熱したナノチューブに原子状の水素と共にイオンを照射する工程とを含むことを特徴としている。

【0030】請求項12記載のナノチューブの加工方法は、請求項1ないし11のいずれか1項記載のナノチューブの加工方法において、前記ナノチューブは、カーボンナノチューブであることを特徴としている。

【0031】請求項13記載の電界放出型冷陰極の製造方法は、ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程とを含むことを特徴としている。

【0032】請求項14記載の電界放出型冷陰極の製造方法は、ナノチューブを含むエミッタと、該エミッタを取囲むように設けられた絶縁層及びゲート電極と、該ゲート電極上に設けられたアノード電極を備え、前記エミッタに電圧を印加して電子を放出させる電界放出型冷陰極の製造方法において、前記エミッタ上に気体を導入する工程と、前記ゲート電極、前記アノード電極、新たに設けられた電極のいずれかに電圧を印加して電子を放出する工程と、前記気体をイオン化する工程と、該イオンをナノチューブに照射する工程と、前記ナノチューブを酸化する工程を含むことを特徴としている。

【0033】この電界放出型冷陰極の製造方法では、平坦なエミッタを形成することが可能になり、しかも分断された部分が多く存在することにより、エミッションする部分が多くなり、高エミッション化とエミッタ内でのエミッションポイントが増大し、均一性が向上する。その結果、均一で安定な高放出電流を発生させることが可能になる。

【0034】請求項15記載の表示装置の製造方法は、平面型の表示装置を製造する方法であって、請求項1ないし12のいずれか1項記載のナノチューブの加工方法、及び／または請求項13または14記載の電界放出型冷陰極の製造方法を含むことを特徴としている。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明のナノチューブの加工方法及び電界放出型冷陰極の製造方法並びに表示装置の製造方法の各実施形態について、図面に基づき説明する。

【0036】〔第1の実施の形態〕図1は本発明の第1の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す過程図であり、ナノチューブとしてカーボンナノチューブを用いた例である。この加工方法では、まず、アーク放電法により、カーボンナノチューブを生成した。ここで、ニッケル(Ni)およびイットリウム(Y)を触媒として用いた場合には、単層カーボンナノチューブがそれらが平行に結合した(バンドルした)状態で生成される。また、触媒を用いない場合には、多層カーボンナノチューブが生成される。

【0037】次いで、反応チェンバ内に煤のように堆積したカーボンナノチューブをかき集める。かき集められたカーボンナノチューブは、複数の長いカーボンナノチューブが絡み合った状態である。次いで、この絡み合ったカーボンナノチューブの集合体を試料として、この試料に窒素イオン(N^{3+})を照射した。図1(a)は窒素イオン(N^{3+})2を照射後のカーボンナノチューブ1の状態を示す模式図であり、イオンにより多層カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部が切断されて未結合部が形成され、未結合手3が作り出される。

【0038】このような状態において、例えば、低圧の酸素雰囲気中もしくは空気中にて加熱すると、未結合手3より酸化が始まり、図1(b)に示すように、この未

結合手3の部分でカーボンナノチューブ1が切断される。カーボンナノチューブ1の未結合手3は化学的に不安定であり、結合した炭素と比較して酸素分子等と反応が起こり易い。なお、イオンおよびラジカルは、カーボンナノチューブ1に未結合手3を形成するのに十分なエネルギーが必要である。

【0039】本実施形態では、イオンとして窒素イオン(N^{3+})を用い、25KVの加速電圧、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ のイオン濃度でイオン注入した。最適な加速電圧、イオン種、イオンの注入量は、加工すべきカーボンナノチューブ1の量と充填度(密度)、カーボンナノチューブ1の種類(特に、多層カーボンナノチューブであるか、単層カーボンナノチューブであるか)に依存する。また、多層カーボンナノチューブの場合、特にその層数に依存するが、50V以下ではほとんど効果がなく、また、10KV以上では透過するイオンが多くなり効率が悪くなる。

【0040】また、イオン注入に替えて、アルゴン(Ar)をプラズマ放電し、イオン化してカーボンナノチューブ1に照射した。ここでは、カーボンナノチューブ1を平行平板型の接地電極上に導入し、アルゴン(Ar)を $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$)の圧力で導入し、平行平板電極の対向電極に対し500Vにバイアスをかけてイオンを加速し照射した。

【0041】ここでも、最適な加速電圧、イオン種、イオンの注入量は、加工すべきカーボンナノチューブ1の量と充填度(密度)、カーボンナノチューブ1の種類(特に、単層カーボンナノチューブであるか、多層カーボンナノチューブであるか)に依存する。また、多層カーボンナノチューブの場合、特にその層数に依存するが、50Vではほとんど未結合手3を形成するのには効果がなく、また、5KV以上では反応炉内での局所的な異常放電が生じた。このような製造プロセスを経たカーボンナノチューブ1では、チューブ側面の炭素原子間の結合手が切れて、未結合手3が形成されていた。

【0042】以上のように処理した試料を酸化用反応炉に導入し、低圧の酸素中にて1時間加熱した。試料は単層カーボンナノチューブの場合300℃、多層カーボンナノチューブの場合600℃で加熱した。この加熱処理したカーボンナノチューブを電子顕微鏡にて観察したところ、切断されたカーボンナノチューブが多数観察された。一方、イオン照射しない試料を同様の条件で低圧の酸素中にて加熱し、この加熱処理したカーボンナノチューブを電子顕微鏡にて観察したところ、切断されたカーボンナノチューブの断面はほとんど観測されなかった。

【0043】本実施形態の加工方法を用いることにより、絶縁膜及びゲート電極を形成した後、カーボンナノチューブを切断することができ、エミッションポイントを増大させることができる。本実施形態の加工方法をエ

ミッタを活性化する工程、すなわちエージング工程に追加することにより、エミッション電流を高め、均一性を増大させることができる。

【0044】イオン注入を用いる本実施形態は、集束イオン源を用いる従来例と比較して、イオン照射の時間が10倍以上あり、酸化の工程を加味しても複数の試料を同時に処理することができ、そのスループットを向上させることができる。また、基板内、基板間のばらつきも制御されるため、面内の均一性、照射毎の分断の度合い、すなわちカーボンナノチューブの長さの平均と分散もほぼ同等で、生産性は飛躍的に向上する。

【0045】しかも、カーボンナノチューブ1は未結合手3から酸化するため、酸化せずに残ったカーボンナノチューブの側面には未結合手3がなく、カーボンナノチューブそのものの未結合手の混入した部分、つまり劣化した部分がない。したがって、カーボンナノチューブのプロセス中、プロセス後の未結合手3からの酸化等による炭素の脱離、それに続く分断が生じ難い。このことは、エミッタからカーボンナノチューブの脱落が生じ難く、この脱落したカーボンナノチューブに起因する放電、短絡、およびそれによる装置の破壊が生じ難い。

【0046】従来の方法では、このような絡み合ったカーボンナノチューブは10~100μm程度の固まりになるため、このカーボンナノチューブを含むエミッタを塗布した場合、特に100μm以下の平板なエミッタではカーボンナノチューブのある部分とない部分で10~100μmの凹凸が生じ、エミッションは特に凸のところから集中してエミッションし、エミッタ内でエミッションの不均一性が生じる。

【0047】一方、本実施形態の加工方法では、このように微細化したカーボンナノチューブをエミッタ母材、例えば、ガラスペーストに混ぜて塗布した場合、微細化したカーボンナノチューブにより、カーボンナノチューブの絡み合いがなくなり、母材との混合が容易になる。その結果、エミッタとして形成した場合、カーボンナノチューブが均一に混ざり、平坦になる。

【0048】このように形成されたカーボンナノチューブは、イオン照射時間および酸素中の加熱時間の制御、遠心分離等による長さの制御が可能になり、エミッタとゲート電極の距離を規定する絶縁膜の厚さにしたがって長さを整えることが可能になり、ゲート電極とエミッタが導通するという問題もなくなる。しかも、カーボンナノチューブを含むエミッタ材料を塗布、もしくは塗布した後、基板の歪点以下で加熱することにより、エミッタが形成されるため、基板温度が高温になったり、工程が複雑になるという問題が生じない。

【0049】本実施形態の加工方法により得られたカーボンナノチューブをエミッタとして用い、かつアノード電極もしくはアノード電極とゲート電極を配置することにより、二極管構造または三極管構造を構成し、エミッ

タ電位を基準としてアノード電極もしくはゲート電極に正の電位をかけた場合、従来のように凹凸のあるエミッタの凸の部分に電界が集中し、凹の部分の電界が弱くなるという電界分布の不均一性がなくなり、電子放出特性の不均一性がなくなる。

【0050】〔第2の実施の形態〕図2は本発明の第2の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図であり、エミッタに絶縁膜およびゲート電極を形成した後、イオンを照射する例である。この加工方法では、まず、ガラス基板4上に金属からなるエミッタ電極5を形成し、その上にカーボンナノチューブを含むエミッタ6を形成する。そして、このエミッタ6上に厚さ10 μ mのゲート絶縁膜7、ゲート電極8を形成し、さらにエミッタ6より約1mm離れた位置に、エミッタ6に対向するアノード電極9を設ける。

【0051】このような状態で、アルゴン(Ar)ガスを1.33 $\times 10^{-1}$ ~1.33 $\times 10^{-5}$ Pa(1 $\times 10^{-3}$ ~1 $\times 10^{-7}$ Torr)の圧力で導入する。次いで、ゲート電極8に50V、アノード電極9に5KVを印加し、カーボンナノチューブを含むエミッタ6より電子を放出させる。このような状態では、カーボンナノチューブより放出された電子(e⁻)10がアルゴン(Ar)ガス分子と衝突すると、アルゴンガスは正のアルゴンイオン(Ar⁺)11となり、ゲート電極8およびカーボンナノチューブを含むエミッタ6に向かって加速され、ゲート電極8およびカーボンナノチューブを含むエミッタ6に衝突する。

【0052】このとき、カーボンナノチューブを構成するカーボン結合が分断され、未結合手が形成される。次いで、アルゴン(Ar)ガスに替えて酸素(O₂)または空気を導入する。試料が単層カーボンナノチューブの場合300℃、多層カーボンナノチューブの場合600℃に加熱し、この温度で1時間保持する。この加熱処理後、電子顕微鏡にてカーボンナノチューブを観察したところ、切断されたカーボンナノチューブが多数観察された。

【0053】一方、イオン照射しない試料を同様の条件で酸素中に加熱し、電子顕微鏡にて観察したところ、切断されたカーボンナノチューブの断面はほとんど観測されなかった。なお、このカーボンナノチューブでは、酸素により未結合手より選択的に反応が起こるため、カーボンナノチューブが部分的に分断されていた。

【0054】〔第3の実施の形態〕図3は本発明の第3の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図であり、水素(H₂)をイオン化(H⁺)してカーボンナノチューブに照射し未結合手を形成する工程とカーボンナノチューブを分断する例である。この加工方法では、第1の実施形態と同様の方法を用いて、ガラス基板14上にカーボンナノチューブを含むエミッタ16が形成された試料を用意し、この試料を真空チェンバ内に導入

し、ガラス基板4を25℃~800℃の間の一定温度に保持し、水素イオン(H⁺)12を加速電圧1KV、イオン数1 $\times 10^{14}$ cm⁻²で照射した。

【0055】図4は、電子顕微鏡にて観察された切断されたカーボンナノチューブの先端数と試料温度(℃)との関係を示す図である。この図4によれば、カーボンナノチューブの先端数は試料温度が約500℃で最大値を有する。また、室温での分断数に比べ、試料温度が300℃~700℃での分断の効率が上がることが明らかになった。

【0056】〔第4の実施の形態〕図5は本発明の第4の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図であり、カーボンナノチューブにアルゴンイオン(Ar⁺)を照射すると同時に原子状水素(H⁺)を照射する例である。この加工方法では、第1の実施形態と同様の方法を用いて、ガラス基板14上にカーボンナノチューブを含むエミッタ16が形成された試料を用意し、この試料を真空チェンバ内に導入し、基板14を25~800℃の間の一定温度に保持しながら、アルゴンイオン(Ar⁺)11を加速電圧1KV、イオン数1 $\times 10^{12}$ cm⁻²で照射した。

【0057】それと同時に、フィラメント17を約2000℃に加熱し、該フィラメント17に水素ガス(H₂)13を照射して原子状水素(H⁺)15を形成し、この原子状水素(H⁺)15をエミッタ16のカーボンナノチューブに照射した。図6は電子顕微鏡にて観察された切断されたカーボンナノチューブの先端数と試料温度(℃)との関係を示す図である。この図6によれば、カーボンナノチューブの先端数は試料温度が約500℃で最大値を有し、室温での分断数に比べ、試料温度が300~700℃間での分断の効率が極めて高い。

【0058】ところで、ガラス基板14上にカーボンナノチューブを配置して上記処理を施した場合、ガラスの歪点以下で処理することが望ましい。本実施形態ではカーボンナノチューブの分断が促進されている。その理由は、水素イオンやアルゴンイオンによる物理的なスパッタの効果以外に、水素とカーボンが反応することにより、メタン(CH₄)等の水素基と炭素基の結合物が形成される化学的反応が生じ、カーボンナノチューブからのカーボンの離脱が促進されるからである。

【0059】本実施形態のような工程以外に、水素とカーボンナノチューブを構成する炭素との化学反応の工程と酸化工程との組み合わせ、および/または物理的に未結合手を形成する工程と水素と炭素との化学反応の工程との組合せにより、効率的に、またカーボンナノチューブにダメージを与えずに該カーボンナノチューブを切断することが可能である。

【0060】すなわち、水素とカーボンナノチューブを構成する炭素との化学反応の工程と酸化工程とを組み合わせ、加速電圧に近い化学反応の工程では、表面

もしくは表面に近いカーボンナノチューブ層のカーボンとの反応に制限することができるため、未結合手を表面近傍の層に限定することができる。したがって、その後続く酸化工程により、カーボンナノチューブの表面または表面に近い層が選択的に消失したり、もしくは内側の層よりも速く消失する。以上により、多層カーボンナノチューブやバンドルした単層カーボンナノチューブでは、表面の層が選択的に除去されるため、粗生成されたカーボンナノチューブよりも細いチューブを形成したり、あるいは断面部分でテーパを付けたりすることができる。

【0061】また、物理的に未結合手を形成する工程と水素と炭素との化学反応工程を組合せた場合、特にイオンを加速して未結合手を形成した場合、多層カーボンナノチューブやバンドルした単層カーボンナノチューブでは、表面のカーボンナノチューブ層ばかりでなく、内部のカーボンナノチューブ層にも未結合手を形成することができる。したがって、鋭利な断面を有するカーボンナノチューブの先端部を形成したり、短い多層カーボンナノチューブやバンドルしたカーボンナノチューブを形成

【0062】以上、本発明の各実施形態について図面に基づき説明してきたが、具体的な構成は上述した各実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で設計の変更等が可能である。例えば、酸化の方法として、酸素もしくは空気中にて加熱する方法を用いたが、酸素等の酸化性原子を含む気体分子をプラズマ化して酸素イオンおよびプラズマを照射する方法、あるいは塩酸、硫酸、硝酸等の酸化性水溶液を用いた酸化方法によっても、未結合手より選択的に炭素元素を酸化す

【0063】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、アーク放電法等により形成された1 μ m～数mmにおよぶ長いカーボンナノチューブ等からなるナノチューブをエミッタ、ゲート間距離よりも短く切断することができ、しかも、ナノチューブの側面に未結合手のような不必要な損傷や、劣化を生じさせずに、短いナノチューブを形成することができる。したがって、ナノチューブの製造プロセス中、及び製造プロセス後における分断が生じ難く、特にエミッタからの脱落が生じ難く、この脱落したナノチューブに起因する放電およびそれによる装置の破壊が生じ難いという効果を奏することができる。

【0064】さらに、このようなナノチューブを用いたエミッタでは、従来見られたようなナノチューブ同士の絡み合いが少なくなり、このナノチューブをバインダと混ぜ合わせた場合においても、平坦で均一なエミッタを形成することができる。しかも、従来に比べて、このナノチューブの分断した部分をエミッタ表面に多く形成することができる。この分断した部分はエミッションポイ

ントとして働くので、多くの電子をエミッタ内およびエミッタ間で均一に放出することができ、低電圧で高効率の電界放出型冷陰極を形成することができる。さらに、この電界放出型冷陰極を用いた平面ディスプレイでは、高均一なエミッションが得られ、低電圧駆動が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す過程図であり、(a)は窒素イオンをカーボンナノチューブに照射中の状態、(b)は酸化後の状態を示す模式図である。

【図2】 本発明の第2の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図である。

【図3】 本発明の第3の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図である。

【図4】 本発明の第3の実施の形態の水素イオン照射時のカーボンナノチューブの先端数と試料温度との関係を示す図である。

【図5】 本発明の第4の実施の形態のナノチューブの加工方法を示す断面図である。

【図6】 本発明の第4の実施の形態のアルゴンイオン照射時のカーボンナノチューブの先端数と試料温度との関係を示す図である。

【図7】 従来の電界放出型冷陰極の一例を示す断面図である。

【図8】 従来の平面ディスプレイの一例を示す図であり、(a)は斜視図、(b)は断面図である。

【図9】 従来の電界放出型冷陰極の他の一例である電子源アレイを示す断面図である。

【図10】 従来の電界放出型冷陰極の不具合の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 カーボンナノチューブ
- 2 窒素イオン (N^{+3})
- 3 未結合手
- 4 ガラス基板
- 5 エミッタ電極
- 6 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 7 ゲート絶縁膜
- 8 ゲート電極
- 9 アノード電極
- 10 電子 (e^{-})
- 11 アルゴンイオン (Ar^{+})
- 12 水素イオン (H^{+})
- 13 水素ガス (H_2)
- 14 ガラス基板
- 15 原子状水素 (H^{+})
- 16 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 17 フィラメント
- 24 炭素質基板

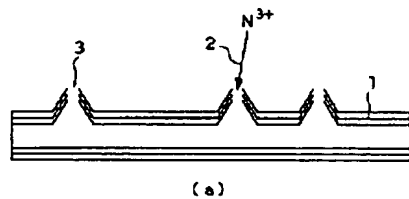
15

- 26 カーボンナノチューブ
- 27 絶縁膜
- 28 電極
- 29 グリッド
- 34 ガラス基板
- 35 カソード
- 36 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 37 絶縁層
- 38 グリッド電極
- 41 ガラス基板
- 42 微細孔

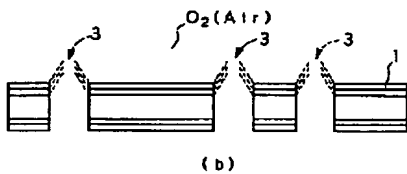
16

- 44 素子分離領域
- 45 アルミニウム膜
- 46 カーボンナノチューブ
- 47 ニッケル
- 48 グリッド電極
- 49 蛍光体
- 54 基板
- 56 カーボンナノチューブを含むエミッタ
- 57 絶縁層
- 58 ゲート電極

【図1】

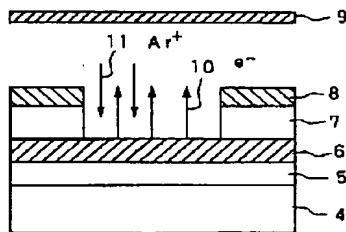


(a)

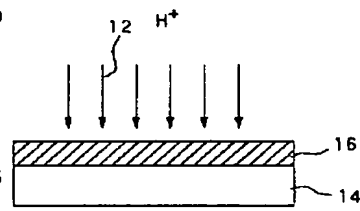


(b)

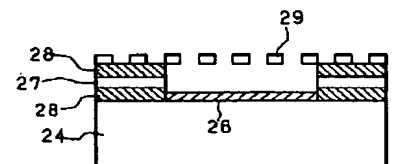
【図2】



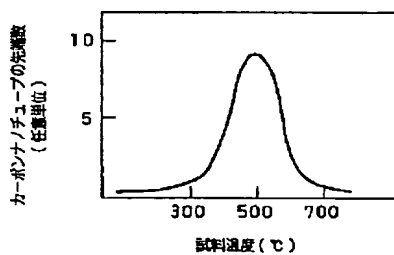
【図3】



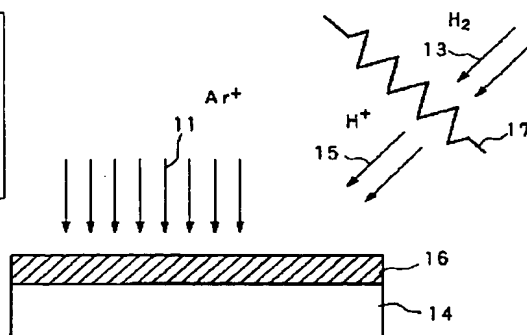
【図7】



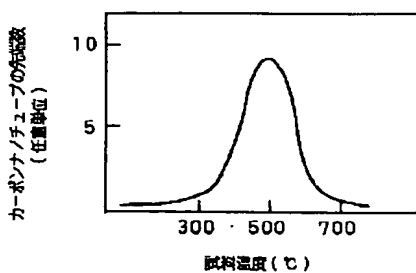
【図4】



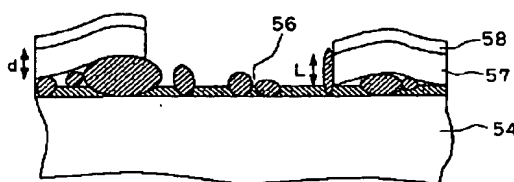
【図5】



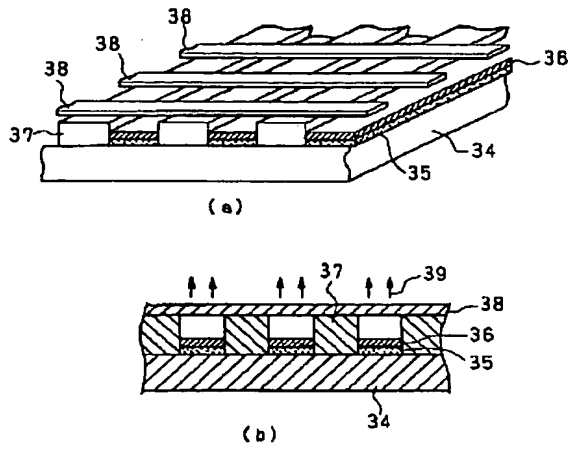
【図6】



【図10】



【図8】



【図9】

